Studien über die Bildung der isomeren Nitrokörper bei dem Nitrierungsprozesse der monosubstituierten Benzole.

Von der K. Technischen Hochschule in München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Alexander Lifschütz

Diplom-Ingenieur.

Referent: Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent: Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 1910.

München 1910

K. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Studien über die Bildung der isomeren Nitrokörper bei dem Nitrierungsprozesse der monosubstituierten Benzole.

Von der K. Technischen Hochschule in München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Alexander Lifschütz

Diplom-Ingenieur.

Referent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 1910.

München 1910
K. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit ist im März 1909 im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München begonnen, und im Sommersemester 1910 vollendet worden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. G. Schultz für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle aufs herzlichste zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0084

Einleitung.

Schon gleichzeitig mit dem Bekanntwerden der Isomerieerscheinungen bei den polysubstituierten Benzolderivaten entstand die Frage über den Einfluss der den Prozess der Substitution bestimmenden Faktoren auf das Mengenverhältnis der dabei auftretenden Isomeren.

Und jetzt noch, nachdem bereits fast ein halbes Jahrhundert seit dem Aufstellen der Benzolformel von Kekulé vergangen, ist die Frage gerade so offen und ungelöst, wie vorher.

Alles, was wir über den Zusammenhang zwischen der Bildung von bestimmten Isomeren und der dazu nötigen Versuchsbedingungen wissen, wurde rein experimentell aufgefunden und für jeden einzelnen Körper speziell ausprobiert. Irgendwelche allgemeine Schlüsse lassen sich daher nur schwer ableiten, und jedenfalls nur aus der Analogie und nicht auf Grund streng deduktiver Erwägungen.

Man hat z. B. eine gewisse Regelmässigkeit in dem Einflusse der bereits im Benzol- bzw. Naphthalinkerne (und anderen) vorhandenen Substituenten auf die neu eintretenden aufgefunden. Aber diese Gesetzmässigkeit wurde noch nicht quantitativ studiert, so dass sich diesbezüglich noch keine allgemein gültigen Regeln aufstellen lassen. Wir teilen diese ortsbestimmenden (dirigierenden) Gruppen in zwei Reihen: 1. die vorwiegend nach der Ortho- und Parastellung dirigierenden Gruppen bzw. Radikale (Alkyle, OH, Halogene, OCH_3 usw.) und 2. diejenigen, die hauptsächlich nach der Metastellung dirigierten (NH_2, SO_3H, NO_2, CO_2H, COH, Aryle und andere Substituenten, die eine Doppelbindung aufweisen).

Diese Beobachtung ist wieder ganz relativ anzunehmen, insofern, als die Stellung der neu eintretenden Gruppen von anderen, meist noch unbekannten Faktoren

abhängt. Nicht nur Faktoren, sozusagen rein chemischer Natur, wie z. B. die Beschaffenheit der zur Reaktion angewendeten Materialien, oder die Struktur des zu substituierenden Körpers, dann die allenfallsige Anwesenheit von Katalysatoren usw., sondern auch die physikalischen Versuchsbedingungen sind von grosser Bedeutung für den Verlauf der Reaktion, wie die Temperatur des Reaktionsgemisches, die Konzentration der Reagentien, die Zeitdauer des Prozesses, die Belichtung und andere. Dasselbe gilt auch bezüglich der Substitution der Seitenkette (siehe die Arbeiten von Markownikow über die Nitrierung der substituierten Benzole mit verd. HNO_3).

Gerade diese Abhängigkeit ist bis heute so gut wie gar nicht aufgeklärt.

Man findet zwar bei den verschiedenen Forschern Vorschriften über die Innehaltung von gewissen physikalischen Versuchsbedingungen, die für die Bildung von gewünschten Isomeren in der Hauptausbeute massgebend sind. Hauptsächlich für die technisch verwendbaren Verbindungen sind diese Bedingungen gut untersucht und ausprobiert und dienen meistens als Grundlage zahlreicher patentamtlich geschützter Verfahren und Darstellungsmethoden. Als Beispiele möge die Gewinnung der für die Farbstoffindustrie so wichtigen Naphthalinsulfosäuren und deren Derivate dienen; dann die Nitrierungen der Phenole (D. R. P. 51 321, 67 074, 91 314); ferner die technischen Darstellungsmethoden der isomeren Nitraniline (D. R. P. 30 889, 65 212, 66 060, 141 893, 103 396) und die daran anschliessenden Arbeiten v. Bamberger (B. XXVI 477, XXVII 584, XXVIII 401), Noelting (B. XVII 262), Nietzki (B. XVIII 294) und die neueren von Tingle und Blanck (Cbl. 1908, II 1508) und Witt (B. XXXIX 3901).

Aber diese Angaben, so mannigfaltig sie auch sind, können immer noch keinen orientierenden Einblick in die aufgeworfene Frage gewähren. Man findet oft in der Literatur ganz verschiedene, ja nicht selten sich widersprechende Beobachtungen über den Einfluss beliebiger Faktoren auf den Verlauf der Substitution. Ein Autor will z. B. in der Temperatursteigerung eine Hauptbedingung für die Zunahme des Gehaltes an Orthoisomeren in deren Gemischen sehen; ein anderer glaubt dagegen damit den Paragehalt zu vergrössern, und ähnliches.

Der Grund dieser Widersprüche liegt wohl in den verschiedenen Trennungsmethoden, die von den betreffenden Forschern angewendet wurden. Es sind Methoden, bei welchen der eine oder der andere von den Isomeren unvermeidlich zum Teil verloren geht.

Der Mangel an exakten analytischen Methoden, die die Trennung oder quantitative Bestimmung der einzelnen organischen Körper in ihren Gemischen erlauben, war auch bis jetzt immer das Haupthindernis bei dem Studium des quantitativen Verlaufes der organisch-chemischen Prozesse, wie das der Substitution und des Auftretens der isomeren Körper.

Bis jetzt trifft man nur in ganz vereinzelten Fällen gut ausgearbeitete Verfahren um verschiedene isomere Gemische zu analysieren. Als allgemeine Methoden werden angewendet: die fraktionierte Destillation (auch mit Wasserdampf) bzw. Kristallisation (auch Ausfrieren), ferner die unvollständige Neutralisation, Oxydation, Reduktion, Sulfurierung usw., wenn einer der Isomeren leichter angreifbar ist als der andere. Auch kolorimetrische Bestimmungen werden manchmal benutzt, wenn ein Teil der Isomeren sich in ein nahestehendes mehr oder weniger intensiv gefärbtes Derivat überführen lässt.[1])

Aber alle diese Methoden lassen an Genauigkeit viel zu wünschen übrig. Daher sind oft bei noch so sorgfältiger Arbeit nicht unbeträchtliche für analytische Zwecke Verluste unvermeidlich, und vielleicht noch nicht in demselben Verhältnis zu sämtlichen zu bestimmenden Isomeren. Viel exakter sind dagegen jene analytischen Methoden, die auf der Veränderung der physikalischen Konstanten des Gemisches basieren, wie das kryoskopische bzw. ebullioskopische Verhalten, das spezifische Gewicht, das Brechungsvermögen usw. Sie sind aber sehr zeitraubend, da für jeden einzelnen Fall spezielle Tabellen aufzustellen sind. Welche vortrefflichen Dienste aber diese zuletzt genannten analytischen Methoden leisten, wenn sie gut ausprobiert sind, zeigen die neuesten Arbeiten von M. Hollemann über die Bildung der isomeren Nitroverbindungen.[2])

„Die Frage, warum bei der Nitrierung von diesem

---

[1]) Vergl. Reverdin u. Harpe: Kolorimetrische Bestimmung des p-Nitrotoluols. Chem. Z. XII 787.

[2]) Rec. tr. ch. P. B. XVII, XVIII, XIX, XX, XXIV.

oder jenem Körper vorwiegend der Komponent ortho, para oder meta sich bildet, ist anscheinend bis jetzt noch nicht gestellt worden" (Hollemann, R. T. ch. P. B. XVII 336). So sagt mit Recht der Forscher in der Einleitung seiner bis jetzt noch nicht abgeschlossenen Arbeit.

Diese Frage wurde mir von Herrn Professor G. Schultz zur experimentellen und, wenn möglich, auch zur theoretischen Behandlung gegeben und dient als Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen.

Ich beschäftigte mich nur mit den Studien über den Nitrierungsverlauf der monosubstituierten Benzole erster Ordnung. Darunter verstehe ich solche Substituenten, die neu eintretende Gruppen nach der ortho- bzw. para-Stellung dirigieren wie die Alkybenzole, Halogenbenzole und Phenole.

Erstens, weil sich bei diesen Körpern der meta-Komponent nur in sehr geringer Menge bildet, so dass sich die Analyse des entstandenen Reaktionsproduktes vereinfacht; zweitens, weil zu der Zeit, als ich meine Arbeit begonnen, schon Mitteilungen v. Hollemann über die Nitrierung von Nitrobenzol, Benzoesäure und Benzoesäureestern (also substit. Benzole zweiter Ordnung) erschienen waren.

Gleichzeitig habe ich die Bedingungen herauszufinden versucht, bei denen die Endprodukte des Nitrierungsprozesses in der besten Ausbeute gebildet werden, unabhängig von dem Mengenverhältnisse der darin vorhandenen Isomeren.

Nitrierung des Toluols.

Die Bildung von Nitrotoluol, das von der organischen Farbstoffindustrie in grossen Mengen verbraucht wird, war schon lange ein Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Wenn man auch heutzutage in dem Fabrikbetriebe beinahe eine theoretische Ausbeute an Nitrotoluolen bei minimalstem Salpetersäureverbrauch erhält, und auch in der Laboratoriumspraxis bei der Innehaltung gewisser Versuchsbedingungen dieselben Resultate erzielen kann (wie es Schultz und Flachsländer gezeigt haben)[3]), so darf die Frage von der Vervollkommnung des Nitrierungsprozesses immer noch nicht als erschöpft angesehen werden. Für die Technik wäre es z. B. von grossem Interesse den Gehalt des Reaktionsproduktes an dem wertvolleren Paraisomeren zu steigern. Nicht weniger wichtig wäre es eine bequeme und rasche Trennung der Isomeren voneinander und deren Reinigung zu erzielen, um die kostspielige und zeitraubende fraktionierte Destillation zu ersparen.

Es sind auf diesem Gebiete schon viele Verfahren ausgearbeitet und patentamtlich geschützt worden,[4]) jedoch ist die Aufgabe immer noch nicht als befriedigend gelöst zu bezeichnen.

Von den verschiedenen Angaben in der Literatur über die Darstellung und Zusammensetzung der bei der Nitrierung von Toluol resultierenden Produkte will ich folgende herausgreifen.

Beilstein und Kuhlberg[5]) glaubten durch die Nitrierung unter 15^0 mit 1,5 Teilen HNO_3 (v. 1,5 sp. G.) o-Nitrotoluol als Hauptausbeute erhalten zu haben.

Jaworsky[6]) dagegen hat fast unter denselben Be-

---

[3]) J. pr. Ch. 1902. 156.

[4]) D. R. P. 78002. Reinigung des O-Nitrotoluols mittelst arseniger Säure. D. R. P. 92991. Trennung der Nitrotoluole von einander mittelst Leblancsodarückständen. D. R. P. 158219. Reinigung des O-Nitrotoluols durch Ausfrierenlassen.

[5]) Würtz, Dict. Hbd. III 1878 (440). Z. 1869, 280. Bull. de la S. Ch. XI 389 und XIX 470. Ann. de Ch. et d. Ph. (4) XXVII 433 und CLV 11. Z. 1869, 280—231.

[6]) Würtz, Dct. Hbd. III 1878 (441).

dingungen (b. 30° Toluol in 3—4 T. HNO_3 v. sp. G. 1,52 eintröpfeln lassen) 50—60% von dem para-Isomeren erhalten (wahrscheinlich wurde das bei diesen Bedingungen sich in grossen Mengen bildende Dinitrotoluol fälschlicherweise für p-Nitrotoluol gehalten).

Nölting und Forel[7]) erhielten mit HNO_3 allein vorwiegend para-Nitrotoluol (bis 66%); mit Salpeterschwefelsäure dagegen ortho-Nitrotoluol (60—66%).

Rosenstiel[8]) gibt an, dass mit konz. HNO_3 $^2/_3$ para- und mit verdünnter mehr ortho-Nitrotoluol entsteht.

Hollemann[9]) meint dagegen, dass die Anwesenheit vom Wasser nur die Zeitdauer der Reaktion beeinflusst, was aber ohne Einwirkung auf das Mengenverhältnis der gebildeten Isomeren bleibt.

Holdermann[10]) hat den Einfluss der Katalysatoren auf den Nitrierungsverlauf studiert. Bei der Nitrierung bei 0° mit HNO_3 (1,52) hat er 47,2% para-Nitrotoluol erhalten. Durch die Einwirkung von Katalysatoren ist es ihm gelungen, den Paragehalt zu erhöhen, z. B. m. $NiSO_4$ auf 54,5%.

Hollemann[11]) bestreitet jedoch entschieden die Richtigkeit dieser Angaben und bedauert mit Recht, dass der Verfasser, der sogar die Dezimalen seiner Analysenresultaten angibt, es versäumt habe, die Methode zu erwähnen, nach welcher die Bestimmungen ausgeführt wurden.

Ungefähr dasselbe findet man auch bei anderen Forschern.[12]) Sie geben nur Resultate an, nicht aber ihre Untersuchungsmethoden!

Vor mir stand zuerst die Aufgabe eine zuverlässige analytische Methode zu finden bzw. die bereits vorhandenen auf ihre Genauigkeit zu prüfen.

Die kolorimetrische Bestimmung des Paragehaltes im Handelsnitrotoluol ist von Reverdin und Harpe empfohlen worden.[13]) Sie beruht auf der Eigenschaft des para-Nitrotoluols durch Behandeln mit alkoholischem NaOH ein intensiv gelbgefärbtes Azoxystylbenderivat zu liefern,

[7]) B. XVIII 2672.
[8]) Schultz, Steinkohlenteer. I 56—58.
[9]) Rec. tr. ch. P. B. XIX 79. Nitrierung v. Nitrobenzol.
[10]) B. XXXIX 1250. Zbl. 1908 I 2092.
[11]) B. XXXIX 1750. Rec. tr. 1909, 416.
[12]) Pictet. C. Rend. 115 (814), 116 (815).
[13]) Fr. 29 (215). Chem. Z. XII 787.

das unter dem Namen Direktgelb in den Handel kommt. Einige in dieser Richtung angestellten Versuche haben ihre Untauglichkeit für meine Zwecke wegen der Ungenauigkeit erwiesen.

Bei den meisten anderen Methoden werden die Nitrotoluole zuerst zu Toluidinen reduziert und dann wird die Analyse der isomeren Basen vorgenommen. So gestattet zum Beispiel die von Lunge[14]) zusammengestellte Tabelle aus dem spezifischen Gewichte des Toluidingemisches das Mengenverhältnis der Isomeren direkt abzulesen und leistet vielleicht in der Fabrikpraxis ganz gute Dienste. Für mich aber war diese Methode wieder aus dem obigen Grunde ungeeignet (die Zunahme von 0,0001 v. spez. Gew. entspricht bereits der Steigerung des Paragehaltes um 1 %).

Eine recht ungenaue Methode war ferner die fraktionierte Destillation mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure, wobei p-Toluidin als stärkere Base vorwiegend im Rückstand bleibt. Ebenso verhält sich auch die Methode von Merz und Weith[15]), die auf der verschiedenen Löslichkeit der isomeren Acettoluide in verdünnter Essigsäure beruht. Die Methoden habe ich nachkontrolliert und für ganz unbrauchbar gefunden. (Dasselbe fanden auch T. Mimati und H. Booth.)[16])

Am geeignetsten schien mir die Methode von A. Rosenstiel,[17]) die auf der verschiedenen Löslichkeit der Oxalate der beiden Toluidine in Aether beruht (meta-Toluidin wurde bei den ausgeführten Analysen ganz vernachlässigt).

Das p-Toluidin bildet nur ein saures Oxalat: $C_2O_4H_2 \cdot C_7H_9N + aq$, das in 6660 Teilen alkoholfreien trockenen Aethers löslich ist.

Das o-Toluidin bildet m. Oxalsäure zwei Salze: ein neutrales wasserfreies $C_2O_4H_2 \cdot (C_7H_9N)_2$, löslich in 267 T. Aether und ein saures $C_2O_4H_2 \cdot C_7H_9N + H_2O$, löslich in 200 T. Aether bei 18°.

Rosenstiel titriert die Basen in einer verdünnten ätherischen Lösung mit einer eingestellten ätherischen Oxalsäurelösung. Die Methode hat trotz ihrer Exaktheit

---

[14]) Fr. 24 (495).
[15]) Z. 1868 (699). B. 1869 (433).
[16]) Fr. 29 (86).
[17]) Comp. R. 74 (249). Ann. de Ch. et Ph. XXVI 189.

den Uebelstand, dass sich der Titer der Oxalsäure infolge der leichten Flüchtigkeit des Lösungsmittels bald verändert. Ausserdem ist das Titrieren ohne Indikator, wobei als Kennzeichen des Schlusses der Reaktion bloss das Aufhören des Ausfallens des Niederschlages dient, auch bei grösserer Uebung immer noch unsicher.

Auch die Modifikationen der Methode durch Nietzki und Lorenz[18]) können diesen Uebelstand nicht beseitigen. Man vermeidet diesen aber, wenn man nach der Vorschrift von Glasmann[19]) arbeitet.

Nach diesem von mir etwas modifizierten Verfahren habe ich gearbeitet und damit, wie folgende analytischen Belege beweisen, tadellose Resultate erzielt.

Das zu den Vorversuchen verwendete p-Toluidin wurde zur Reinigung in heisser wässeriger Oxalsäurelösung aufgelöst; das nach dem Erkalten auskristallisierte Oxalat abfiltriert, das Amin mit NaOH in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Vacuum hatte das Produkt E. P. = 45°. Das käuflich erworbene o-Toluidin war nicht rein genug, da es nach dem Versetzen seiner verdünnten ätherischen Lösung mit wenigen Tropfen Oxalsäurelösung beim Stehenlassen eine Trübung aufwies. Daher habe ich reines Toluidin selbst bereitet durch Reduktion des mir von Firma vorm. Meister, Lucius & Brünning, Höchst a. M. zur Verfügung gestellten chemisch reinen, von p-Isomeren nach dem Patente Nr. 158 219 vollkommen befreiten o-Nitrotoluol.[20]) (Die von mir ausgeführte Analyse ergab 0,35 % para-Nitrotoluol.)

Diese Reduktion, wie auch alle folgenden, führte ich in folgender Weise aus: 10 g des Nitrokörpers wurden in einem Rundkolben mit viel metallischem Zinn und einem Tropfen $PtCl_4$-Lösung zusammengebracht und mit 30 ccm Salssäure vom sp. Gew. 1,19 übergossen. Der mit einem Rückflusskühler verbundene Kolben wird tüchtig durchgeschüttelt, und wenn die Flüssigkeit sich ge-

---

[18]) Schultz, Steinkohlenteer. 2. Aufl. I 326. Ann. 172 (190). Zbl. 1874 (457).

[19]) B. XXXVI 4 60.

[20]) Das Reinigungsverfahren beruht auf der Eigenschaft des o-Nitrotoluols in zwei m to-isomeren Modifikationen aufzutreten und wird durch mehrmaliges Au frierenlassen und Schleudern der b-Modifikation bewerkstelligt. Vergl. Ostromislensky, Zbl. 1903 II (112), Knövenagel B. 36 (2809).

nügend erwärmt hat mit 10 ccm Wasser versetzt, um die sonst zu lebhafte Reaktion zu mässigen. In 20—25 Minuten ist die Reduktion vollzogen. Dabei konnte ich nicht das geringste Auftreten von gechlorten Derivaten wahrnehmen; das Reaktionsgemisch war auch vollkommen klar und farblos.

Wendete ich dagegen nur eine kleine, zur Reduktion direkt erforderliche Menge Zinn an, so war das Reaktionsgemisch gelblich gefärbt (infolge der Ueberhitzung?) und die Reduktion war nicht vollkommen ohne nachträgliche Erhitzung der Flüssigkeit. Die salzsaure Lösung des Toluidins wurde mit Natronlauge neutralisiert und die freie Base mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und die zurückbleibende Base so lange in einem kleinen Destillierkölbchen mit aufsteigendem Verlängerungsrohr über einer kleinen Flamme gekocht (um die letzten Spuren von Aether und Wasser wegzutreiben), bis das eingesetzte Thermometer 196° zeigte. Es ist nicht ratsam das Toluidingemisch zu destillieren, da der im Kölbchen zurückbleibende Rest eventuell mehr p-Isomeren enthalten könnte, als die ursprüngliche Substanz.

Die Analyse selbst wird in folgender Weise ausgeführt: ca. 0,2 g Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben abgewogen, in 100 ccm trockenem alkoholischem Aether aufgelöst, und mit 30—60 ccm einer ätherischen Lösung von Oxalsäure (ca. 3 g Oxals. auf 1 l Aether) versetzt.

Waren die Toluidine vollkommen rein, so scheidet sich der Niederschlag nicht sofort aus, sondern erst nach Verlauf von 10—20 Sekunden; er ist dann rein kristallinisch, setzt sich rasch ab und lässt sich gut filtrieren. War dagegen das zur Reduktion gelangte Nitrotoluol nicht ganz von Dinitrokörpern frei oder arbeitet man in zu konzentrierten Lösungen, so fällt der Niederschlag flockig aus, filtriert sich schlecht und okkludiert beträchtliche Mengen von oxalsaurem o-Toluidin, das durch Auswaschen nur sehr schwer zu entfernen ist, weshalb man stets viel zu hohe Resultate für p-Toluidin erhält.

Man lässt nun den Niederschlag gut absitzen, prüft mit einigen Tropfen der Oxalsäurelösung nach, ob die Fällung vollkommen ist, filtriert ab und wäscht mit Aether aus. Nach dem Trocknen löst man ihn mit heissem Wasser in dasselbe Kölbchen, in welchem die Fällung vor-

genommen wurde, hinein und titriert mit n $^1/_{10}$ NaOH-Lösung unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator.

1 ccm der NaOH-Lösung entspricht 0,005355 g para-Toluidin.

Die Genauigkeit der Methode mögen folgende von mir ausgeführten Analysen illustrieren.

Abgewogen ortho	Abgewogen para	Verbraucht NaOH in ccm	Gefunden para in g	Bemerkungen
—	0.1018	18,7	0,1001	
—	0,0233	4,2	0,0225	
—	0,0092	1,5	0.0080	
0,6108*	—	0,4	0,0021	0,35 % } Mittel
0,3812	—	0,2	0,0011	0,28 „ } 0,35 %
1,0082**	—	0,7	0,0038	0,37 „ }
0,1201	0.1020	18,8	0,1007	v. Paragehalt in dem o-Nitrotoluol v. Meister, Lucius u. Brünning.
0,2013	0,0618	11,2	0,0600	
0,2610	0,0229	4,1	0,0217	

* 200 ccm Aether. ** 400 ccm Aether.

Um nun sicher zu sein, dass bei allen von mir später ausgeführten Operationen, die zur Abscheidung, Reinigung und Reduktion der erhaltenen Reaktionsprodukte dienten, sich das Mengenverhältnis der isomeren Nitrotoluole nicht ändert (vielleicht infolge grösserer Flüchtigkeit eines von ihnen, bzw. Löslichkeit in Wasser), habe ich noch folgende Kontrollversuche angestellt.

Ein künstliches Gemisch der beiden Nitrotoluole von bekannter quantitativer Zusammensetzung wurde mit Wasserdampf destilliert, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum fast bis zum letzten Rest überdestilliert und nach der Reduktion der Analyse unterworfen.

Nitrotoluol abgewogen ortho	para [21])	Paragehalt [22]) in % berechnet	Toluidine abgewogen	NaOH in ccm	Paragehalt gefunden in %	Mittel
g	g		g			
12,34	3,20	20,84	0,1834	7,0	20,44	20,37 %
			0,1372	5.2	20,30	
6.47	9,06	58.55	0,2113	22,9	58,03	57,94 „
			0,1444	15,6	57,85	

[21]) Reines p-Nitrotoluol (Kahlbaum) v. E. P. = 54° (aus Alkohol umkrist).

[22]) Unter Berücksichtigung des kleinen Para-Gehaltes (0,35%) des verwendeten o-Nitrotoluols.

In beiden Fällen konnte ich nur 98—99% des p-Toluidins wieder nachweisen. Diese Tatsache wurde bei den späteren Analysen berücksichtigt und die nötige Korrektur angebracht.

Nachdem der Gang der Analyse nun einmal ausgearbeitet war, konnte ich mit den Nitrierungen selbst beginnen.

Das zu den Untersuchungen verwendete Toluol wurde von der Destillerie Weil in Pasing bezogen. Einmal mit dem Linnemannschen Aufsatz fraktioniert, ging es, ausser einem geringen vom Wassergehalt etwas trüben Vorlauf, ohne Rest zwischen 110,8°—111,0° (korrig.) über. (Thermometer mit verstellbarer Skala; Wasser b. 100°.)

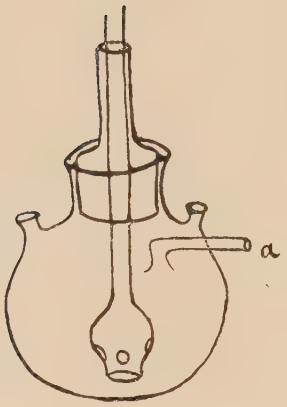
Mit conc. H_2SO_4 gab das Toluol keine Färbung und die Prüfung mit Phenanthrenchinon auf Thiotolen ist auch negativ ausgefallen.

Der zu der Nitrierung benutzte unten abgebildete Apparat besteht aus einem dreifach tubulierten Rundkolben von ca. 1 l Inhalt, mit eingeschliffenem Führungsrohr, in dem sich ein mit dem Elektromotor in Verbindung gesetzter Wittscher Rührer befindet. Die beiden anderen Oeffnungen dienen zur Befestigung eines Thermometers und Tropftrichters. Endlich steht das kleine angeschmolzene Ableitungsrohr in Verbindung mit einer Wulff'schen Flasche, die Ammoniaklösung enthält, um die etwa entweichenden lästigen nitrosen Dämpfe unschädlich zu machen.

Der Nitrierungsprozess wurde, wenn nicht anders angegeben, im allgemeinen in folgender Weise durchgeführt. (Einzelheiten sind weiter unten in den Tabellen erwähnt.)

In das im Nitrierungsgefässe sich befindliche Toluol wird unter starkem Rühren allmählich die Nitriersäure (oder umgekehrt) bei Innehaltung von bestimmten Temperaturbedingungen tropfenweise zufliessen lassen. Nach eventuellem Nachrühren wird das Reaktionsgemisch, behufs Trennung der gebildeten Nitrokörper von der Rückstandssäure, in einen Scheidetrichter gebracht, mehrmals mit Wasser nachgewaschen, dann zur Entfernung der sauren Bestandteile mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und wieder mit Wasser nachgewaschen (alkalische und saure Waschwässer, sowie die Rückstandssäure wurden getrennt untersucht, um die entstandenen Nebenprodukte zu isolieren).

Das ganze wird dann mit Wasserdampf übergetrieben,



um das Reaktionsprodukt von den höher nitrierten Toluolen zu trennen. Die Trennung gelingt zwar nicht vollständig, da die Dinitrokörper ebenfalls, wenn auch schwer, mit Wasserdampf flüchtig sind. Der Punkt, der anzeigt, wann die Dinitrotoluole überzugehen beginnen, ist leicht zu ermitteln, indem mit einem kg Wasserdampf von 100° 30 g ortho- und 20 g p-Nitrotoluol übergehen; von b-Dinitrotoluol (E. P. = 61,5°) gehen nur 1 g und von a-Dinitrotoluol (E. P. = 71°) weniger als 0,6 g mit derselben Wassermenge über.

Enthält das Reaktionsgemisch keine höher nitrierten Produkte, so ist die Destillation mit Wasserdampf natürlich überflüssig.

Der Gehalt an Dinitrotoluol (a) lässt sich ziemlich leicht mittels folgender Reaktion nachweisen.[23]) Ein Tropfen von der zu untersuchenden Substanz wird in 2 ccm Aethylalkohol aufgelöst und mit wenig konzentrierter NaOH versetzt; die Flüssigkeit wird sofort blau und beim Umschütteln allmählich braun. Wenn auch das zu untersuchende Nitrotoluolgemisch nur mit 1 % von Dinitrotoluol verunreinigt ist, so ist diese Färbung immer noch sehr intensiv. Bei 0,5 % ist die noch so deutlich, dass man bei einiger Uebung koloriskopisch un-

---

[23]) Janowsky. B. XXIV 971. Vergl. auch J. Reitzenstein u. G Stamm. J. pr. 1910 (171).

gefähr über die relative Reinheit der erhaltenen Nitroprodukte orientiert ist.

Um das Nitrotoluol möglichst auch von dem unveränderten Kohlenwasserstoff und letzten Spuren der Dinitrokörper zu reinigen, wird es vom Wasser getrennt, mit wenig gekörntem Chlorcalcium getrocknet und unter Benützung des Vacuums langsam im Luftbade destilliert. Zuerst geht das unveränderte Toluol bei 30—35° über (15—20 mm Druck), dann steigt das Thermometer rasch auf 97—98°; die Mononitrokörper gehen fast bis zum letzten Rest zwischen 98—105° über. In dem Destilliergefässe bleibt noch eine kleine Menge von Dinitrokörpern zurück, die durch den Wasserdampf mitgerissen wurde. In dem in der Vorlage angesammelten Nitrotoluol, das nur eine sehr schwache Reaktion auf Dinitrokörper zeigen darf, wurde zur Kontrolle die NO_2-Gruppe nach Limpricht quantitativ bestimmt.[24])

Diese schöne und bequeme titrimetrische Methode ist sehr leicht ausführbar und nimmt nur geringe Zeit in Anspruch.

Man wägt ca. 0,2 g des Nitrokörpers in einem kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Röhrchen ab und bringt dasselbe in ein Reagenzglas, in welches man auch 10 ccm der salzsauren $SnCl_2$-Lösung hineinpippetiert (von bekanntem mit $^1/_{10}$ Jodlösung titriertem $SnCl_2$-Gehalt). Das Reagenzglas wird dann zugeschmolzen und auf dem Wasserbade unter Umschütteln solange erwärmt, bis alles aufgelöst ist. Nach beendigter Reduktion öffnet man das Rohr, spült den Inhalt in ein Kölbchen und verdünnt genau auf 100 ccm mit Wasser. 10 ccm dieser Lösung, mit Soda-Seignettesalz Lösung neutralisiert, werden mit n $^1/_{10}$ Jodlösung zurücktitriert.

Entspricht 1 ccm der Jodlösung den a ccm der zur Reduktion verwendeten $SnCl_2$-Lösung und werden zum Zurücktitrieren b ccm Jodlösung verbraucht (10 mal $^{10}/_{100}$), so ist (a—b) · 0,0076733 = der NO_2-Gehalt der abgewogenen Menge der Substanz.

Ich habe zur Prüfung der Methode auf ihre Zuverlässigkeit folgende Analysen von chemisch reinen Substanzen ausgeführt.

---

[24]) B. XI 35—40.

Substanz	Abgewogen g	ccm J-Lös. (a—b)	NO_2-Gehalt in % gefunden	berechnet
o-Nitrotoluol .	0,2716	11,9	33,62	33,56
p-Nitrotoluol .	0,2516	11,1	33,86	„
„ „ .	0,2512	11,0	33,60	„
α-Dinitrotoluol .	0,1936	12,7	50,34	50,24

Da bessere Resultate auch durch die Verbrennungsanalyse nicht zu erzielen sind, wendete ich die obige Methode zu sämtlichen späteren Bestimmungen des Stickstoffgehaltes an.

Nachdem ich mich von der Reinheit des so erhaltenen Gemisches der isomeren Nitrotoluole überzeugt hatte, reduzierte und analysierte ich 10 g davon in der oben beschriebenen Weise.

Zuerst habe ich Versuche angestellt, um die richtigen Bedingungen herauszufinden, die für eine bessere Ausbeute an Mononitrotoluolen massgebend sind.

Die Nitrierung mit Salpetersäure allein, auch mit der rauchenden, liefert keine befriedigenden Resultate, so dass sie in der Technik nicht ausgeführt wird.

Die Salpeterschwefelsäure gibt dagegen, bei Innehaltung gewisser Temperaturgrenzen, eine beinahe theoretische Ausbeute. So haben Schultz und Flachsländer 95% der Mononitrotoluole erhalten, indem sie eine Nitriersäure von sp .Gew. 1,695 in anfangs gut gekühltes, im Hauptverlaufe der Operation auf 35—45° gehaltenes und zum Schlusse aber auf 100° erwärmtes Toluol langsam einfliessen liessen.[25])

Ich kann die Richtigkeit dieser Angaben nicht im vollen Umfange bestätigen, da ich fand, dass, wenn auch die Nitriersäure dem Toluol beim kräftigen Rühren sehr langsam zugegeben wird, sich schon bei 10° bereits ein wenig Dinitrotoluol bildet. Bei 30° aber liefert die weitergehende Nitrierung ca. 5% von Dinitrokörpern.

Um die beste Ausbeute an Mononitrokörpern zu erhalten, arbeitet man am vorteilhaftesten bei niedriger Temperatur (0—5°) bei stets gutem Rühren und lang-

[25]) J. pr. Ch. 1902. 156—157.

samem Zufluss der Säure, wie die folgende Tabelle A zeigt. Erst, wenn die Säure ganz eingetragen ist, erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, um auch die letzten Spuren des unangegriffenen Kohlenwasserstoffes in Reaktion zu bringen. Wenn man ein von Dinitrokörpern möglichst reines Produkt zu haben wünscht, hätte ich für Laboratoriumszwecke einen kleinen Ueberschuss an Säure zu nehmen empfohlen, anstatt das Nitrogemisch zu erwärmen.

Bei den in der Tabelle A zusammengestellten Versuchen kamen jedesmal 100 g Toluol zur Anwendung. Diese Menge des Kohlenwasserstoffes erfordert theoretisch 68,5 g HNO_3 (100 %) oder 72,8 g (48,5 ccm) der von mir gebrauchten Säure von 1,5 sp. Gew. (94,1 % = 48,1 Bé).

Die beste Ausbeute an isomeren Mononitrotoluolen (95,35 %) lieferte die Nitrierung Nr. 7; die beste Ausnützung der Säure die Nitrierung Nr. 5. Die Bildung der höher nitrierten Körper steigt mit der Temperatur und mit der Konzentration der Nitriersäure und ist sogar bei 0° beträchtlich, wenn man den Kohlenwasserstoff in die Säure zufliessen lässt (Nr. 4). Was endlich das Mengenverhältnis der gebildeten isomeren Mononitrotoluole anbetrifft, so lege ich auf die ausgeführten Analysen wenig Wert, da die Nitrierungen nicht bei konstanten Temperaturbedingungen verliefen.

Um diesen Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung des resultierenden Produktes zu ermitteln, wurde dann eine systematische Reihe von Nitrierungen durchgeführt, bei verschiedenen im Laufe des ganzen Prozesses konstant gehaltenen Temperaturen, mit Nitriersäuren von verschiedenen Konzentrationen und Beschaffenheit und unter der Berücksichtigung von übrigen die Reaktion beeinflussenden Faktoren.

Die Tabellen B und C umfassen hauptsächlich Nitrierungen, welche zur Feststellung des Zusammenhanges zwischen Reaktionstemperaturen und Mengenverhältnissen der entsprechenden Isomeren ausgeführt wurden, weshalb auf die konstante Innehaltung der angegebenen Temperaturgrenzen besondere Sorgfältigkeit gelegt wurde. Die Zeitdauer der Eintragung der Säure ist daher verschieden.

Tabelle A.

No.	Nitriersäure	Art der Nitrierung	Temperatur	Zeitdauer: Säure eingetr.	Zeitdauer: nachgerührt	Ausbeute: mononitro	Ausbeute: dinitro	NO_2-Gehalt: Nitrot. abgew.	NO_2-Gehalt: (a—b) ccm J-Lös.	NO_2-Gehalt: %	Paragehalt: Toluidine abgw.	Paragehalt: NaOH *) ccm	Paragehalt: %
						g	g	g			g		
1	50 ccm HNO_3 (1,5) 50 „ H_2SO_4 (1,84)	Nitriersäure in das Toluol eingetragen	0°	5 Std.	—	130	5	0,2716	11,9	33,6	0,1571 0,1842	10,6 12,2	35,1 35,4
2	55 ccm HNO_3 55 „ H_2SO_4		0°	„	2 Std. bis 30°	135	5	0,2516	11,1	33,8	0,1835 0,1492	12,0 9,8	35,0 35,1
3	55 ccm HNO_3 45 „ H_2SO_4		—10°	„	„	136	3	0,2436	10,7	33,6	0,1630 0,2117	10,9 14,0	35,7 35,5
4	55 ccm HNO_3 45 „ H_2SO_4	Toluol in die Säure eingetr.	0°	„	„	77	4	0,3376	14,7	33,4	0,1962 0,2001	14,7 14,9	40,0 39,8
5	55 ccm HNO_3 55 „ H_2SO_4	Nitriersäure in das Toluol eingetragen	30°	3 Std.	1 Std. b. 60°	138	8	0,2215	9,7	33,8	0,1852 0,1750	11,9 11,2	34,4 34,3
6	55 ccm HNO_3 45 „ H_2SO_4		30°	„	2 Std. b. 60°	135	6	0,3093	13,5	33,4	0,1942 0,1874	12,5 12,0	34,4 34,4
7	55 ccm HNO_3 55 „ H_2SO_4		—10°	5 Std.	2 Std. b. 100°	142	3	0,1606	7,1	33,7	0,2209 0,2140	14,3 13,9	34,7 34,9

*) NaOH ccm — um 2% korrigierte Zahlen (auch in allen anderen Tabellen).

Tabelle B.

Es gelangten jedesmal 50 g Toluol zur Nitrierung.

No.	HNO_3 v. 1,50 sp. G.	Art der Nitrier.	Temperatur	Zeitdauer		Ausbeute		NO_2-Gehalt			Paragehalt			Abfallsäure	
				eingetr.	nachger.	Mononitro-	Dinitro-	$C_7H_7NO_2$ abgw.	(a—b) ccm J-Lös.	%	Basen abgew.	NaOH ccm	%	ccm	Sp. G.
						g	g	g			g				
1	28 ccm	Säure in das Toluol eingetr.	30°	20 Mn	2 Std.	27	—	0,3118	13,7	33.5	0,1637 0,2118	11,9 15,9	38,9 40,1	19	1,379
2	28 „		60°	20 „	„	31	Spuren	0,2614	11,3	33,3	0,1644 0,1924	11,8 13,8	38,4 38,5	17	1,340
3	40 „		0°	40 „	„	31	—	0,1822	8,0	33,7	0,2118 0,2595	16,2 20,2	41,0 41,3	25	1,402
4	40 „		30°	30 „	„	38	—	0,1419	6,2	33,7	0,2008 0,3417	14,7 23,7	39,2 38,9	25	1,380
5	40 „		60°	30 „	„	49	$<0,5$	0,2117	9,2	33,4	0,1585 0,1984	11,3 14,2	38,2 38,4	24	1,332
6	60 „		60°	30 „	„	57	<1	0,1632	7,2	33,7	0,1931 0,1938	13,9 13,8	38,6 38,1	30	1,391
7	40 „	Toluol in die S. eingetr.	0°	45 „	„	27	3	0,1987	8,8	33,8	0,2216 0,1634	17,4 12,9	42,0 42,2	26	1,410
8	40 „		30°	30 „	„	35	5	0,2418	10,5	33,4	0,1943 0,1871	15,3 14,7	42,2 42,1	25	1,382
9	40 „		60°	30 „	„	43	7	0,1638	7,4	33,8	0,2018 0,2104	15,9 16,8	42,2 41,8	24	1,340

Tabelle C.

50 g Toluol wurden mit Nitriersäure behandelt, die aus gleichen Volumenteilen Salpetersäure 1,5 und Schwefelsäure 1,84 bestand (vergl. Tab. A).

No.	Nitriersäure v. 1,737 sp G.	Art der Nitrier.	Temperatur	Zeitdauer: Säure eingetr.	Zeitdauer: nachger.	Ausbeute: Mononitro-	Ausbeute: Dinitro-	NO_2-Gehalt: Nitrotoluol abgw.	NO_2-Gehalt: (a—b) ccm J-Lös.	NO_2-Gehalt: %	Paragehalt: Basen abgewog.	Paragehalt: NaOH ccm	Paragehalt: %	Abfallsäure: ccm	Abfallsäure: Sp. G.
						g	g	g							
1	55 ccm	Säure in T.	—10°	2 Std.	2 Std.	65	2	0,2217	9,7	33,7	0,1874 0,1327	12,7 8,9	**35,5** **35,9**	38	1,658
2	55 „		30°	2 „	2 „	63	3,5	0,1422	6,3	33,8	0,1829 0,2002	11,9 13,0	**34,8** **34,7**	38	1,659
3	55 „		60°	1,5 „	2 „	56	8,5	0,1711	7,5	33,5	0,1631 0,1634	10,4 10,5	**34,2** **34,4**	38	1,653
4	55 „	Toluol in S.	— 5°	2 „	2 „	35	22	0,2418	10,7	34,0	0,1700 0,1827	13,1 14,1	**41,3** **41,3**	39	1,640
5	55 „		30°	2 „	2 „	29	26	0,2412	10,5	33,5	0,2114 0,1832	15,6 13,7	**39,6** **39,9**	38	1,657
6	55 „		60°	1,5 „	2 „	25	27	0,1832	8,0	33,4	0,1874 0,1791	13,7 13,1	**39,2** **39,1**	39	1,652
7	100ccm H_2SO_4 25 „ HON_3	S. i. T.	30°	2 „	2 „	20	13	0,1916	8,4	33,8	0,1834 0,2102	10,2 14,7	**37,4** **37,5**	—	—

Durch Vergleichung der in den Tabellen zusammengestellten Resultate miteinander kann man folgende Schlüsse ziehen.

1. Das Mengenverhältnis der beim Nitrieren des Toluols sich bildenden isomeren Mononitroprodukte ist beinahe konstant. Dabei entsteht aber immer etwas mehr als ein Drittel des p-Isomeren.

2. Die Temperaturzunahme bedingt eine geringe Steigerung des Gehaltes an ortho-Nitrotoluol. (Tabelle B. Nitr. 3, 4, 5 und 7, 8, 9. Tabelle C. Nitr. 1, 2, 3 und 4, 5, 6.)

3. Das Mengenverhältnis der Isomeren bleibt im Laufe des ganzen Prozesses konstant (Tab. B. Nitr. 2, 5, 6).

4. Die Nitrierung mit Salpetersäure allein liefert zwar einen grösseren Gehalt von p-Isomeren, als die Salpeterschwefelsäure. — Die Reaktion aber verläuft sogar mit einem grossen Ueberschuss der Säure (60 ccm statt 24 theoretisch) nicht quantitativ.

5. Die Salpetersäure allein gibt ein reineres Produkt, indem sogar bei 60° keine weitergehende Nitrierung statt findet.

6. Die Bildung von Dinitrokörpern ist sehr stark, wenn man den Kohlenwasserstoff in die Säure einlaufen lässt (was bereits bei dem Versuch 4, Tab. A, beobachtet wurde). Auch mit HNO_3 allein verläuft die Reaktion in derselben Richtung. Die relative Menge des p-Isomeren im Mononitroprodukte steigert sich dann, wahrscheinlich infolge seiner schwereren Angreifbarkeit durch HNO_3, so dass er an der Bildung von Dinitrokörpern weniger beteiligt ist als o-Nitrotoluol.

7. Jeder Temperatur entspricht eine gewisse Konzentration der Salpetersäure, die den Kohlenwasserstoff nicht mehr oder nur sehr langsam angreift:

bei 0° ist das HNO_3 v. spez. Gew. = 1,40
„ 30° „ „ „ „ „ „ = 1,38
„ 60° „ „ „ „ „ „ = 1,33

8. Die Zeitdauer der Nitrierung bleibt wahrscheinlich auf das Mengenverhältnis der Isomeren ohne Einfluss. Die Bestätigung dieses Satzes liefert die Tabelle D.

Tabelle D.

In je 25 g Toluol wurden 20 ccm HNO_3 von spez.

Gew. = 1,5 bei der durch Kühlung bzw. nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade konstant auf 28—35° gehaltenen Temperatur mit verschiedenen Geschwindigkeiten eingetragen.

Zeitdauer des Eintragens der Säure	NO_2-Gehalt			Paragehalt		
	Nitrotoluol abgewogen	(a—b) ccm J	%	Toluidine abgewogen	NaOH ccm	%
1 Std.	0,2816	12,3	33,4	0,1872 0,1634	13,9 12,1	39,8 39,6
3 „	0,1931	8,5	33,8	0,1918 0,1870	14,2 13,8	39,6 39,5
6 „	0,2218	9,7	33,4	0,1431 0,2016	10,5 15,0	39,4 39,7

9. Bei dem Nitrierungsprozesse bildet sich neben den genannten Hauptprodukten nur wenig von anderen Körpern (mit konz. Säuren). Die Untersuchung der Rückstandssäuren und der Waschwässer ergab nur sehr kleine Mengen von nitrierten Benzoesäuren und Phenolen. Das Eintragen des Kohlenwasserstoffes in die Nitriersäure verursachte die Bildung von ein wenig Nitrosulfosäuren (besonders Nitr. 7, Tab. B).

Ueber den Einfluss der Verdünnung sollen nun die mit den Säuren von verschiedenen Konzentrationen ausgeführten Nitrierungen Antwort geben. (Tab. E.)

Zur Ergänzung der Tabelle E versuchte ich auch mit dem Salpetersäurehydrid zu nitrieren. Zu diesem Zweck trug ich die Mischung von 27 ccm HNO_3 vom sp. Gew. = 1,52 und 25 g Essigsäureanhydrid in 50 g Toluol, gelöst in 25 g Essigsäureanhydrid, bei 0° ein. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, um das Nitrotoluol aus der Lösung abzuscheiden und dann analog wie früher verarbeitet.

Tabelle F.

Zeitdauer	Ausbeute		NO_2-Gehalt			Para-Gehalt		
	Mono-nitro-	Di-nitro-	ab-gew.	(a—b) ccm J-Lös.	%	Basen ab-gew.	NaOH ccm	%
	g	g						
4 Std.	64	2	0,2318	10,1	33,4	0,2014 0,1801	13,6 12,2	36,2 36,4
4 „	65	2	0,3014	13,2	33,8	0,1817 0,1837	12,2 12,4	35,9 36,2

Tabelle E.

Es gelangten je 50 g Toluol zur Nitrierung. Die Säure wurde in den Kohlenwasserstoff eingetröpfelt.

No.	Salpetersäure ccm	Salpetersäure sp. G.	Temperatur	Zeitdauer Säure eingetrag.	Zeitdauer nachgerührt	Ausbeute Mononitro	Ausbeute Dinitro	NO_2-Gehalt Nitrotoluol abgw.	NO_2-Gehalt (a−b) ccm J-Lös.	NO_2-Gehalt %	Paragehalt Basen abgewog.	Paragehalt NaOM ccm	Paragehalt %	Abfallsäure ccm	Abfallsäure Sp. G.
						g		g							
1	50	1,52	30°	30 Min.	2 Std.	46	Spuren	0,3118	13,6	33,5	0,1731 0,1906	12,7 14,0	**39,4** **39,2**		1,381
2	50	1,48	30°	30 „	2 „	41	„	0,2216	9,7	33,7	0,1800 0,1472	13,5 10,9	**39,7** **39,5**		1,382
3	65	1,42	0°	15 „	2 „	3	—	—	—	—	— —	— —	— —	62	1,417
4	65	1,42	30°	15 „	2 „	18	—	0,1932	8,4	33,5	0,2016 0,1807	15,3 13,7	**40,7** **40,5**	58	1,377
5	65	1,42	60°	15 „	2 „	28	Spuren	0,3019	13,2	33,6	0,1481 0,1690	11,1 12,8	**40,3** **40,4**	56	1,354
6	150	1,39	30°	8 Std.		30	—	0,1890	8,2	33,3	0,2117 0,1814	16 0 13,8	**40,6** **40,6**		1,372
7	300	1,25	bis 60°	16 „		Fast keine Einwirkung									

Es walten hier also genau dieselben Verhältnisse, wie bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure; dieselbe Ausbeute an Mono- und Dinitrotoluol, nur der Paragehalt ist ganz wenig gestiegen.

Die Tabelle E gibt überhaupt keine klaren Resultate.

10. Man sieht, wenn auch recht undeutlich, die Steigerung des Paragehaltes mit der zunehmenden Verdünnung.

Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit denjenigen von Rosenstiel[26]) und Hollemann[27]), die ich schon früher erwähnte.

Die Versuche, das Mengenverhältnis der Isomern durch Katalyse von Metalloxyden, die als Nitrogruppenüberträger dienen sollen, zugunsten des Paragehaltes zu ändern, sind als gescheitert anzusehen (Tab. G).

Kein angewendeter Katalysator konnte weder den Paragehalt ändern und noch weniger die Ausbeute an Mononitrotoluolen verbessern, was auch durch frühere Versuche von Professor G. Schultz bestätigt wird.

Nur das $Hg(NO_3)_2$ spielt bei dem Prozesse eine ganz eigenartige Rolle, indem durch seine Vermittlung die Salpetersäure das Toluol nicht nur nitriert, sondern auch oxydiert. Diese Oxydation greift nicht die Seitenkette, sondern den Kern selbst an, so dass man Nitrokresole erhält.

Als ich analog den in der letzten Tabelle G zusammengestellten Versuchen auch das Quecksilbernitrat als Katalysator anzuwenden probierte, bemerkte ich, dass die Flüssigkeit sich stark braun färbte und bereits bei 30° nitrose Dämpfe entwickelte, was gewöhnlich sogar bei 60° nur in geringerem Masse der Fall ist.

Das Endprodukt war nur sehr schwer zu reinigen.[28]) Beim Eindampfen der alkalischen Waschwässer blieben nach der Zersetzung mit der Säure ca. 3,5 g von schmierigem Oel zurück, welches hauptsächlich aus Nitrokresolen bestand. Eine weitere Untersuchung dieser Reaktion

---

[26]) Schultz, Steinkohlenteer. 3. Aufl. 56—58.

[27]) Die Differenzen zwischen den Säurekonzentrationen, mit denen Hollemann die Versuche anstellte (97,6% — 95,9% — 94,5%) waren allerdings zu klein.

[28]) Es bilden sich wahrscheinlich schmierige Verbindungen von o-Nitrotoluol mit HgO, vergl. D. R. P. 182217, auch A. Reissert, Zbl. 1907 I 1294, II 1969.

Tabelle G.

Es gelangten je 50 g Toluol zur Nitrierung.

No.	Säure	ccm	Zusatz	Art der Nitrier.	Temperatur	Zeitdauer: Säure eingetrag.	Zeitdauer: nachger.	Ausbeute: Mononitro	Ausbeute: Dinitro	NO_2-Gehalt: Nitrotol. abgw.	NO_2-Gehalt: (a—b) ccm J-Lös.	NO_2-Gehalt: %	Paragehalt: Basen abgewog	Paragehalt: NaON ccm	Paragehalt: %
								g	g						
1	Nitriersaure 1,737	55	Je SO_4 5 g	Säure in T.	30°	2 Std.	2 Std.	64	3	0,2016	8,9	33,7	0,2116	13,8	35.0
													0,1418	9,2	34,7
2		55	Ni SO_4 5 g		30°	2 „	2 „	63	3,5	0,3032	13,4	33,8	0,2017	13,3	35,3
													0,1831	12,1	35,3
3		55	H_3BO_3 5 g		30°	2 „	2 „	64	3,5	0,1971	8,7	33.8	0,1802	11,7	34,9
													0,1872	12,5	34,8
4	NNO^3 1,50	40	Je SO_4 5 g		30°	30 Min.	2 „	39	—	0,2214	9,6	33,4	0,1914	14,4	40,3
													0,2103	15,7	40,1

wurde nicht vorgenommen, da sie in keiner Beziehung zu der mich interessierenden Frage stand. In der Literatur ist sie noch nicht beschrieben. Im vorigen Jahre wurden dem Professor Wolfenstein zwei Patente Nr. 8724 und 9913 erteilt, denen diese Eigenschaft der Quecksilbersalze zur Darstellung von Pikrinsäure, Nitronaphtholen und anderen nitrierten Oxykörpern zu Grunde liegt.

Um die aus den oben besprochenen Tabellen abgeleiteten Schlüsse nochmals auf ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich noch folgende Kontrollnitrierungen ausgeführt.

Die Reduktion der Nitrotoluole wurde in der von Glasmann[29]) angegebenen Weise bewerkstelligt. 10 g des Nitrotoluols wurden mit 20 g Wasser, 20 g Eisenfeile und 1 g Salzsäure (1,19) in ein mit Rückflusskühler versehenes Kölbchen abgewogen und 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Amin wurde mit HCl ausgezogen und der Sicherheit wegen mit Wasserdampf von eventuell anwesenden Spuren des unveränderten Nitrokörpers befreit, dann mittelst NaOH in Freiheit gesetzt und in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Tabelle H.

75 ccm Säure (spez. Gew. 1,52) wurden in 100 g Toluol eingetragen.

No.	Temperatur	Zeitdauer	Ausbeute an Mononitro	Ausbeute an Dinitro	NO_2-Gehalt Nitrotoluol abgw.	NO_2-Gehalt (a – b) ccm J-Lös.	NO_2-Gehalt %	Para-Gehalt Basen abgw.	Para-Gehalt NaOH ccm	Para-Gehalt %
			g	g						
1	—22°	8 Std.	83	—	0,2452	10,8	33,7	0,2216 0,1834	17,6 14,5	42,4 42,2
2	0°	5 „	90	—	0,1837	8,1	33,7	0,1738 0,1802	13,2 13,8	40,7 40,9
3	30°	3 „	95	Spuren	0,1908	8,4	33,5	0,1771 0,1831	12,3 13,3	38,9 38,9
4	60°	3 „	98	1 g	0,2316	10,3	33,9	0,1900 0,1457	13,3 10,4	38,3 38,2
5	*80°	1 „	98	2	0,2010	8,8	33,5	0,1871 0,1754	13,1 12,1	37,4 37,0
6	*100°	45 Min.	106	5	0,2106	9,3	33,8	0,1526 0,2003	10,7 14,1	37,5 37,8

* Einwirkung auf die Seitenkette wahrnehmbar.

[29]) B. XXXVI 4260.

Tabelle I.

50 ccm HNO_3 v. (spez. Gew. 1,52) wurden in 150 g Toluol eingetragen.

No.	Temperatur	Zeitdauer	Ausbeute an Mononitro	Ausbeute an Dinitro	NO_2-Gehalt Nitrotoluol abgw.	NO_2-Gehalt (a—b) ccm J-Lös.	NO_2-Gehalt %	Paragehalt Basen abgewogen	Paragehalt NaOH ccm	Paragehalt %
	*		g	g						
1	0°	4 Std.	43	—	0,2108	9,2	33,4	0,1873 0,1736	14,5 13,4	**41,3** **41,4**
2	0°	4 „	44	—	0,1924	8,5	33,7	0,1620 0,1742	12,5 13,4	**41,3** **41,1**
3	30°	3 „	57	Spuren	0,1871	8,2	33,7	0,2008 0,1461	14,7 10,7	**39,2** **39,2**
4	60°	3 „	60	0,5	0,1872	8,2	33,7	0,2206 0,1874	15,8 13,3	**38,4** **38,1**
5	80°	1 „	63	1	0,1739	7,6	33,5	0,1452 0,1863	10,4 13,2	**37,8** **38,0**
6	110°	30Min.	61	3	0,2018	8,9	33,9	0,1732 0,1908	12,2 13,4	**37,8** **37,7**

*) Zur Nitrierung wurde eine durch Zusatz von Harnstoff und nachheriges Durchblasen von Luft von nitrosen Dämpfen vollkommen befreite Säure angewendet.

Tabelle K.

70 ccm Nitriersäure v. spez. Gew. 1,737 wurden in 100 g Toluol eingetragen.

No.	Temperatur	Zeitdauer	Ausbeute an Mononitro	Ausbeute an Dinitro	NO_2-Gehalt Nitrotoluol abgw.	NO_2-Gehalt (a - b) ccm J-Lös.	NO_2-Gehalt %	Paragehalt Basen abgewog.	Paragehalt NaON ccm	Paragehalt %
			g	g						
1	5°	5 Std.	80	5	0,2018	8,9	33,8	0,2001 0,1873	13,5 12,7	**36,0** **36,2**
2	30°	3 „	88	8	0,1924	8,3	33,3	0,1724 0,1621	11,2 10,5	**34,7** **34,9**
3	55°	2 „	75	14	0,1657	7,3	33,8	0,1677 0,1931	10,8 12,5	**34,5** **34,6**
4	85°	1 „	60	27	0,1654	7,3	33,9	0,1726 0,1830	11,7 12,4	**36,4** **36,3**
5	110°	45Min.	25	34	0,1819	8,0	33,7	0,1806 0,1923	13,6 14,4	**40,4** **40,0**

Die Nitrierungen bei 110° wurden in demselben Nitriergefässe ausgeführt, wie die anderen, nur wurde statt des Rührers ein Rückflusskühler an dem breiten Halse des Kolbens befestigt und der Inhalt auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Toluols erhitzt.

Die Tabellen H, I und K weisen wieder das Sinken des Paragehaltes mit der Temperaturzunahme auf. Die Bildung der Dinitrokörper bei höheren Temperaturen veranlasst auch wieder eine Steigerung des Paragehaltes.

Der Vergleich der Tabellen H und I, wobei die Resultate sich nur durch relative Mengen der angewendeten Säuren voneinander unterscheiden, bestätigt die Annahme, dass der Prozess von Anfang bis zum Ende fast in derselben Richtung verläuft (bei Innehaltung der bestimmten Temperaturgrenzen).

Eine Reinigung der Salpetersäure von nitrosen Dämpfen (Tabelle I, Nitrierung 1) hat gar keine Veränderung des Prozesses bewirkt (also haben sich die Angaben von Nölting und Forel nicht bestätigt.[30])

Zuletzt wollte ich noch Versuche anstellen, um die Geschwindigkeit der Bildung von Dinitrotoluol aus der ortho- und para-Mononitroverbindung zu vergleichen. Der Ausführung dieser Bestimmungen standen aber grosse experimentelle, kaum überwindliche Schwierigkeiten im Wege. Nach den wenigen misslungenen Experimenten in dieser Richtung versuchte ich, dieselben Resultate auf indirektem Wege zu erlangen.

Zu diesem Zwecke brachte ich 50 g Nitrotoluol, das aus 37,8% para- und 62,2% ortho-Isomeren bestand, mit der Nitriersäure 1,737 bei 0° zusammen und steigerte dann die Temperatur der Mischung bis auf 70° bei stets gutem Rühren. Aus dem Nitriergemische konnte ich 14 g des unaufgegriffenen Mononitrotoluols mit 44,6% Paragehalt isolieren. Ein Kontrollversuch bei denselben Bedingungen lieferte 9 g Mononitrotoluol von 50,2% Paragehalt.

Tabelle L.

Ausbeute an Mononitrotoluol	NO_2-Gehalt			Para-Gehalt		
	abgewog.	(a—b) ccm J.	%	abgewog.	NaOH ccm	%
14 g	0,2117	9,4	33,9	0,1834	15,3	44,8
				0,1798	14,9	44,4
9 „	0,1834	8,0	33,4	0,1888	17,7	50,2
				0,2106	19,8	50,3

[30]) Vergl. Seite 12. B. XVIII 2672.

Es sei schliesslich noch erwähnt, dass bei der technischen Darstellung von a-Dinitrotoluol (E. P. = 71°) die Mutterlauge, die nach der Umkristallisierung des Produktes zurückbleibt (ca. 7%), hauptsächlich nur aus meta- und para-Mononitrotoluolen besteht. „Das o-Derivat ist darin nur in sehr geringen Mengen vorhanden".[31])

Es ist also als ganz sicher anzunehmen, dass

II. Das ortho-Derivat am leichtesten, meta dagegen am schwersten nitrierbar ist.

Stellt man nun alle aus Vergleichung der Tabellen abgeleiteten Schlüsse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild über den Verlauf der Nitrierung und Bildung der isomeren Nitrotoluole.

Der Verlauf der Substitution ist fast ausschliesslich durch die endomolekularen (dirigierenden) Kräfte bedingt, die ein bereits in dem Benzolkerne anwesender Substituent auf die übrigen Wasserstoffatome ausübt. Am leichtesten angreifbar ist das zu der Methylgruppe in der para-Stellung befindliche Wasserstoffatom; am schwersten das in der meta-Stellung.

Bei sehr niedriger Temperatur (— 80°) reagiert das Toluol mit HNO_3 gar nicht. Die Temperatursteigerung verursacht zuerst die Angreifbarkeit des Toluols vorwiegend in der Parastellung. Bei — 50° gelang es Pictet vermittelst elektrischer Funken das Toluol mit HNO_3 in Reaktion zu bringen; dabei entstand, wie er berichtet,[32]) 5 mal mehr p-Nitrotoluol, als bei 0° (?)[33]). Für eine gewisse Temperatur, bei welcher die Reaktion eintritt, haben wir dann einen bestimmten Gleichgewichtszustand, der durch die relative Substitutionsgeschwindigkeit der einzelnen Wasserstoffatome bedingt ist. Da ein monosubstituiertes Benzol zwei ortho-, zwei meta- und nur ein einziges freies para-H-Atom besitzt, so wachsen die summarischen Geschwindigkeiten mit der Temperaturzunahme nicht in demselben Verhältnis für alle drei isomeren Stellungen (nicht einzelne Atome!). Vielmehr bleibt immer mehr Gelegenheit für die Bildung von ortho- und meta-Derivaten.

---

[31]) G. Schultz, Steinkohlenteer. 2. Aufl. I 253, B. XVIII 1336.

[32]) R. Pictet, C. Rend. 115 (814—817), ebenda 116 (815—817).

[33]) Viel wahrscheinlicher ist es, dass bei dieser Temperatur nur ungefähr gleiche Teile von ortho- und para-Isomeren entstehen.

Infolgedessen verschiebt sich der Gleichgewichtszuzustand allmählich in der Richtung ortho (meta) und bei — 22° bilden sich bereits ca. 58% dieser Isomeren, bei 60° 62%.

Gelingt es die Bildung der Polynitrokörper zu vermeiden, so ist eine noch weitere Steigerung des Orthogehaltes bei höheren Temperaturen zu erwarten. Ein kürzlich erteiltes Patent beansprucht durch Nitrieren der Toluoldämpfe bei 350° mit den Stickoxyden bei Gegenwart von ZnO ein aus 11% méta- und 89% ortho-Nitrotoluol bestehendes Produkt zu erhalten.[34])

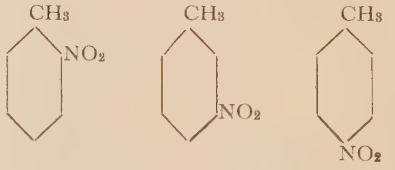
Von demselben Gesichtspunkte aus ist auch der Einfluss der Verdünnung leicht zu erklären: die zunehmende Konzentration der Säure, die die Reaktion wesentlich beschleunigt, soll ebenfalls den Gleichgewichtszustand in der Richtung ortho-meta verschieben. Infolgedessen verursacht auch der Zusatz der Schwefelsäure zu der HNO_3, zwecks Beschleunigung der Reaktion, die geringere Bildung von p-Nitrotoluol.

Betrachten wir die Bildung der Dinitrotoluole weiter, so finden wir wieder dieselbe Erscheinung.

Der Eintritt von dritten Substituenten wird offenbar beeinflusst durch die beiden im Benzolkerne bereits vorhandenen.

Die Anwesenheit von einer Nitrogruppe erschwert, wie bekannt, in sehr hohem Masse die weitere Nitrierung; die Reaktionsgeschwindigkeit der freien Wasserstoffatome der isomeren Mononitrotoluole erreicht daher nur bei verhältnismässig höheren Temperaturen dieselbe Grösse, die sie beim Toluol vielleicht schon bei — 40° . . . — 50° hat. Zieht man noch die Eigenschaft der Nitrogruppe in Betracht, die neue Substitution fast nur in der Metastellung zu erlauben, so können wir für die Bildung der Dinitrotoluole folgende Erwägungen ableiten.

Von den drei isomeren Nitrotoluolen soll am leichtesten



[34]) D. R. P. 207170. Landshoff u. Meyer, Grünau. Kl. 12 2/III 1909.

ortho-Nitrotoluol nitrierbar sein, und zwar in der p-Stellung zur Methylgruppe, dann para-Nitrotoluol zu demselben ass. Dinitrokörper (1—2—4), dann ortho-Nitrotoluol zu dem Dinitrotoluol (1—2—6) und am schwersten meta-Nitrotoluol.

Auch dieser Satz steht also vollkommen im Einklange mit den Ergebnissen der ausgeführten Nitrierungen.

Um jetzt auch einen Einblick über die Einwirkung der Natur des Substituenten auf den Verlauf der weiteren Substitution zu bekommen, habe ich die nächsten Homologen des Benzols nitriert: Aethylbenzol und Propylbenzol.

Nitrierung des Aethylbenzols und des Propylbenzols.

Das Aethylbenzol $C_6H_5C_2H_5$ und Prophylbenzol $C_6H_5C_3H_7$ lassen sich ohne weiteres leicht nitrieren. Allein die Intensität der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf diese Kohlenwasserstoffe ist mit dem steigenden Molekulargewichte der Alkylgruppe merklich im Abnehmen begriffen. „Während bei gewöhnlicher Temperatur die Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol eine plötzliche, energische Reaktion hervorruft, so verläuft der Nitrierungsprozess beim Toluol zwar ziemlich kräftig, doch mit wesentlich geringerer Energie und die Einwirkung von konzentrierter HNO_3 auf Aethylbenzole, unter den gleichen Bedingungen, ist im Verhältnis eine ungleich mildere und schwächere."[35]) Noch bedeutend schwerer angreifbar ist das Propylbenzol.[36])

Die zu den Versuchen angewendeten Kohlenwasserstoffe wurden mittels der Fittigschen Synthese dargestellt.[37])

Nach sorgfältig wiederholtem Fraktionieren siedete das Aethylbenzol konstant bei 134,5° und Propylbenzol bei 156° (720 mm).

Die Nitrierungen wurden in der im vorigen Kapitel genau beschriebenen Weise mit der Salpeterschwefelsäure v. sp. G. 1,737 ausgeführt.

10 g Aethylbenzol bei 0°—20° lieferten 12,5 (bzw. 13 g) der isomeren Mononitrokörper (30, 7% NO_2).

10 g Prophylbenzol bei 0°—30° lieferten 11,5 g der isomeren Mononitrokörper (28, 4% NO_2).

Von den Dinitrokörpern sind nur minimale Spuren

---

[35]) Schultz u. Flachsländer, Ueber Nitroäthylbenzole. J. pr. 66 (155).

[36]) Dissertationen von Perl, Führer, Sander.

[37]) A. 131 (303). Gattermann, Praxis des org. Chemikers.

entstanden. Der nach der Destillation der fertigen Produkte mit Wasserdampf im Destillierkolben zurückgebliebene kleine Rest gab mit Alkohol und konzentrierter Kalilauge ebenfalls eine violette ins braune übergehende Färbung. (Wahrscheinlich infolge seines Gehaltes an Dinitroverbindung.)

Um die Analyse der erhaltenen Nitroprodukte zu ermöglichen, untersuchte ich zuerst das Verhalten der betreffenden Amine zu der ätherischen Oxalsäurelösung in der Hoffnung, dass bei den anderen Benzolhomologen auch ähnliche Verhältnisse walten, wie beim Toluol.

Wie nun die folgenden Versuche zeigen, hat sich meine Vermutung als richtig erwiesen.

Ein Teil der Nitrokörper wurde genau in derselben Weise, wie es beim Toluidin beschrieben ist, zu den betreffenden Aminen reduziert.

Als ich nun einen Tropfen der Basen in Aether auflöste (20 ccm) und Oxalsäure zugab (ätherische Lösung), entstand sofort ein fein kristallinischer Niederschlag, der sich auch in viel Aether nicht auflöste.

Der Versuch wurde dann mit grösseren Mengen der Amine wiederholt; die Niederschläge abfiltriert, mit Aether gut ausgewaschen und in den abgewogenen Proben des trockenen Salzes die Oxalsäure durch Titrierung bestimmt.

Substanz	abgewogen	NaOH ccm	Oxalsäure wasserfrei gefd.	Oxalsäure wasserfrei in %	Die Formel	verlangt
	g					%
Amidoäthylbenzol	0,1668	15,0	0.0676	**40.47**	$C_8H_9NH_2 \cdot C_2O_4H_2 + \frac{aq}{2}$	**40.91**
Amidopropylbenzol	0.2152	18.4	0.0828	**38.48**	$C_9H_{11}NH_2 \cdot C_2O_4H_2 + \frac{aq}{2}$	**38.41**

Die beiden Amine geben also mit Oxalsäure saure Salze, wie das auch bei p-Toluidin der Fall ist.

Um auch die Löslichkeitsverhältnisse dieser Oxalate zu bestimmen, wurden die mit dem Filter zusammen abgewogenen Proben der Salze wieder mit je 100 ccm Aether nachgewaschen und nach dem Trockenen nochmals zur Wägung gebracht.

	Gewicht der Substanz mit dem Filter (ca. 0,9 g) vor	nach der Behandlung mit Aether
Oxals. Amidoäthylb.	1,2071 g	1,2023 g
„ Amidopropylb.	1,0864 g	1,0827 g

Die Löslichkeit der beiden Salze in absolutem Aether ist folglich ganz unbedeutend, ja noch kleiner als diejenige von oxalsaurem p-Toluidin.

Aus den ätherischen Filtraten kristallisieren bei dem Eindämpfen die ziemlich schwerlöslichen Oxalate der ortho-Basen aus, die auf Zusatz von Aether leicht wieder in Lösung gehen. Werden sie mit KOH versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so bekommt man mit der Oxalsäure in verdünnter Lösung keine Fällung.

Man sieht also, dass die bei den Toluidinen angewendete analytische Methode auch bei anderen homologen Aminen von Erfolg sein wird. Die p-Amidokohlenwasserstoffe, die bekanntlich stärkere Basen sind als ihre Ortsisomeren, nähern sich in dieser Beziehung dem Anilin, das ebenfalls ein in Aether schwerlösliches Oxalat gibt; nur nimmt diese Löslichkeit mit dem steigenden Gewicht der Substituenten noch ab.[38])

Die folgenden analytischen Belege beweisen genügend die Exaktheit der Methode auch in diesen Fällen. Die miteinander gut übereinstimmenden Resultate lassen die Sicherheit der angeführten Bestimmungen ausser Zweifel. Es sei nebenbei bemerkt, dass bei der Analyse der Mischung von isomeren Amidoäthyl- bzw. Amidopropylbenzolen die Fällungen in noch verdünnteren Lösungen vorgenommen werden müssen, als bei den Toluidinen, da auch die Orthoderivate dieser Basen verhältnismässig schwer löslich sind. Ich verwendete zur Lösung von ca. 0,2 g der Amine 120 ccm Aether.

Die Niederschläge sind rein kristallinisch und setzen sich rasch ab.

1 ccm der $n^1/_{10}$ NaOH Lösung entspricht
0,006055 g p-Amidoäthylbenzol und
0,006755 g p-Amidopropylbenzol.

---

[38]) Nebenbei habe ich bemerkt, dass auch Xylidine und andere orts isomeren Amine durch ihre verschiedene Löslichkeit in äther. Oxalsäurelösung sich voneinander unterscheiden.

Base	abgewogen	NaOH ccm	Paragehalt in %	Mittel
Amidoäthylbenzol	0,1244 g	9,4	45,76	46,3 %
„	0,1344	12,9	46,43	
„	0,1872	14,3	46,26	
„	0,1991	15,3	46,54	
Amidopropylbenzol	0,1418	12,4	59,07	59,4 %
„	0,1714	15,1	59,51	
„	0,1955	17,3	59,74	
„	0,1665	14,6	59,24	

Bei denselben Versuchsbedingungen (Salpeterschwefelsäure bei 20—40°) liefert die Nitrierung von

Toluol ca. 35% p-Nitrokörper
Aethylbenzol „ 46% „
Propylbenzol „ 59% „

Das steigende Gewicht des Substituenten bedingt also eine Vergrösserung des Gehaltes an p-Isomeren im Reaktionsprodukte. Dieser Vorgang ist leicht zu erklären, und zwar wieder von dem Gesichtspunkte der im vorigen Kapitel entwickelten Betrachtungen.

Wie bereits erwähnt, verzögert das Wachstum der Molekulargrösse des Substituenten (Alkyls) in ganz beträchtlichem Masse die weitere Substitution des Benzolkernes. Die Reaktionsgeschwindigkeit sämtlicher Wasserstoffatome wird abgeschwächt; am wenigsten natürlich ist dieses bei dem beweglicheren p-Atom der Fall. Am meisten wird die Bildung des meta-Derviaten gehemmt. Daher könnten Schultz und Flachsländer, die grössere Mengen des Aethylbenzols nitrierten und es nachher der fraktionierten Destillation unterwarfen, in der Mittelfraktion kein meta-Nitroäthylbenzol nachweisen.[39])

[39]) J. pr. 1902 (162).

Nitrierung des Phenols.

Der Eintritt einer Oxygruppe in den Benzolkern erleichtert (im Gegensatz zu dem Alkyl), wie bekannt, seine weitere Substitution in sehr hohem Masse.

Die Phenole lassen sich daher bereits in sehr verdünnten Lösungen ohne Schwierigkeiten sogar zu polysubstituierten Körpern nitrieren, bromieren und sulfurieren.

Aus den oben erwähnten Gründen kann man also erwarten, dass sich mit Leichtigkeit ortho-Derviate in der Hauptausbeute bilden werden. Und wirklich bestätigen dieses auch die neuesten Literaturangaben. So teilt Francis[40]) mit, dass man beim Nitrieren des Phenols in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Benzoylnitrat leicht in guter Ausbeute ein Gemenge von ortho- und para-Nitrophenolen erhält, in welchem das erstere überwiegt. Noch leichter nitrierbare Phenoläther, wie Anisol und Phenetol, liefern bei diesen Bedingungen eine theoretische Ausbeute an den entsprechenden ortho-Nitroderivaten.

Erschwert man dagegen die Substitution durch Vereinigung der Oxygruppe mit Benzolsulfochlorid (Doppelbindung!), so entsteht ausschliesslich die p-Verbindung.[41])

Auch die Temperatur beeinflusst das Mengenverhältnis der Isomeren in derselben Weise, wie beim Toluol. So gibt Goldstein[42]) an, dass die Nitrierung des Phenols bei höheren Temperaturen mehr ortho-, bei niedrigeren mehr p-Nitrophenol gibt.

Die von mir ausgeführten Versuche bestätigen diese Beobachtung.

Das direkte Nitrieren des Phenols mit verdünnter

---

[40]) B. XXXIX 3798. Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden. IV. Aufl. S. 900.

[41]) Ebenda 889. Schiaparelli. Gas. chim. 11. 76.

[42]) Journal d. russ. ch. G. 10. 353.

HNO_3 gibt eine nur sehr unbefriedigende Ausbeute besonders an p-Isomeren.

Körner[43]) bekommt nur 62% der Nitrophenole; Gattermann[44]) nur 54%.

Löst man dagegen das Phenol im Benzol oder Schwefelkohlenstoff auf, wie es in der Fabrikpraxis gemacht wird und trägt diese Lösung allmählich in verdünnte Salpetersäure ein, so erzielt man bei Innehaltung gewisser Bedingungen eine tadellose Ausbeute an beiden isomeren Nitrophenolen.

Ich arbeitete in folgender Weise: je 50 g kristalliertes Phenol, gelöst in 100 g Benzol, wurden allmählich innerhalb 15—30 Minuten in die Salpetersäure eingetragen (Konzentration s. Tab.), wobei durch Kühlen mit Eis bzw. Erwärmen die Temperatur konstant gehalten wurde (s. Tab.). Dann wurde die Mischung noch ca. $^1/_4$ Stunde geschüttelt. Die Rückstandssäure wurde im Scheidetrichter getrennt und mit Kochsalz ausgesalzen. Das ausgeschiedene Produkt wurde sodann mit der Benzollösung vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Die erste benzolhaltige Fraktion wurde mit NaOH übersättigt und mit Wasserdampf vom Benzol befreit; darauf angesäuert, das Nitrophenol abgetrieben und mit der Hauptfraktion vereinigt. Das so erhaltene ortho-Nitrophenol wurde abgenutscht, getrocknet und gewogen. E. P. = 44°.

Der Rückstand im Destillierkolben wurde mit 25 g Soda aufgekocht, filtriert und das Filtrat mit 80 g festen NaOH in der Siedehitze versetzt. Das nach 48 Stunden ausgeschiedene para-Nitrophenolnatrium wurde abgenutscht, in 100 ccm Wasser heiss gelöst, auf 40° abgekühlt und dann mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt.

Das so erhaltene p-Nitrophenol wurde erst an der Luft, dann auf dem Wasserbade getrocknet. E. P. = 114,5°.

Schwieriger war dagegen die Trennung der Isomeren voneinander bei der gleichzeitigen Bildung der Dinitrokörper, die bei höheren Temperaturen und mit zu konzentrierter HNO_3 entstehen. In diesem Falle setzt man nach der Trennung des o-Nitrophenols die Destillation mit Wasserdampf weiter fort. Es geht dann sehr langsam zuerst wenig b-Dinitrophenol (1—2—6) von E. P.

---

[43]) G. Schultz, Steinkohlenteer. II. A. I 588.
[44]) G. Praxis des org. Ch. 8 A. 261.

= 64°) in Form von öligen Tröpfchen über, die nur sehr schwer erstarren. (Von diesem Körper konnte ich niemals mehr als 1 g isolieren.) Nachher destilliert das a-Dinitrophenol (1—2—4 v. E. P. = 114°) in Form von glänzenden Blättchen. Mit 1 g Wasserdampf gehen nur 3,4 g dieses Körpers über. Ist das ganze Dinitrophenol übergetrieben, so wird das Destillat mit Kochsalz ausgesalzen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers wird das Produkt gewogen. Das im Destillierkolben zurückgebliebene p-Nitrophenol wird in der schon bekannten Weise gereinigt.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Nitrierungen bei verschiedenen Temperaturen und mit Salpetersäure von wechselnder Konzentration zusammengestellt.

Es gelangten je 50 g Phenol zur Nitrierung.

No.	HNO_3		Temper.	Ausbeute			Totale Ausb. an Mononon. %	Paragehalt in Mononon. %
	Sp. G.	gr.		o—	p—	di—		
				g	g	g		
1	1,130 (22%)	250	5°	28	30	—	78,4	**51,7**
2	1,130	250	30°	31	26	—	77,1	**45,6**
3	1,130	250	60°	33	23	Spuren	75,7	**41,1**
4	1,210 (33%)	150	5°	30	29	—	79,8	**49,2**
5	1,210	150	30°	32	26	< 1	78,4	**44,8**
6	1,210	150	60°	23	20	17	58,1	**46,5**
7	1.285 (45%)	100	5°	31	26	2	77,1	**45,6**
8	1,285	100	30°	Vorwiegende Bildung v. Dinitrokörper.				

Da die Bestimmung der Mengenverhältnisse der entstandenen isomeren Nitrophenole nicht auf exaktem analytischem Wege, sondern nur durch gewöhnliche, wenn auch sorgfältig durchgeführte Trennung vorgenommen wurde, will ich den erhaltenen Resultaten keine allzu grosse Genauigkeit zuerkennen.

Immerhin zeigt die Tabelle ganz deutlich die relative Zunahme an ortho-Derivaten durch steigende Temperatur oder Konzentration. Dieser Einfluss ist freilich wieder nicht gross, da man immer ungefähr gleiche Teile von beiden Isomeren erhält.

Die beste Ausbeute an Mononitrokörpern wird erhalten, wenn man bei sehr guter Kühlung und mit ver-

dünnter HNO_3 (spez. Gew. = 1,21) arbeitet. (Nr. 4 in der Tab.).

Ein Versuch, die Reaktionsgeschwindigkeit der Phenole durch Zusatz von Harnstoff zu hemmen (um HNO_2 zu zerstören, die nach Haaward und Martinsen[45]) katalytisch den Prozess beschleunigt) in der Hoffnung auf diese Weise mehr von dem p-Derivat zu bekommen, ist ohne Erfolg geblieben (wie es auch beim Toluol war).

Das Eintragen von 50 g Phenol (gelöst in 100 g Benzol) bei 0° in 160 g HNO_3 v. spez. Gew. 1,21 (vergl. Nr. 4), der 5 g Harnstoff zugegeben wurde, lieferte 31 g ortho-Nitrophenol und 29 g para-Nitrophenol (die Gesamtausbeute — 81,1 % — ist etwas besser, wahrscheinlich infolge geringerer Zersetzung).

[45]) Z. f. phys. Ch. 50 (385). Zbl. 1905 I 438.

Nitrierung der Halogenbenzole.

Die Frage über die Mengenverhältnisse, in welchen die isomeren Nitrohalogenbenzole bei der Nitrierung entstehen, ist eigentlich nur von Hollemann[46]) quantitativ studiert worden.

Von Coste und Parry[47]) wurden nur die bei der Nitrierung des Brombenzols waltenden Verhältnisse untersucht.

Die anderen Angaben in der Literatur darüber stimmen meistens nicht überein und handeln nur von der qualitativen Untersuchung des Nitrierprozesses. So z. B. diejenigen von Beilstein, Sokolow, Körner.[48])

Auf Grund der von ihm nach einer exakten analytischen Methode ausgeführten Analysen gibt Hollemann folgende Zusammensetzung der bei der Nitrierung bei o⁰ entstandenen Reaktionsprodukte an.

	C_6H_5Fl	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J
ortho	12,4 %	29,8 %	37,6 %	34,2 %
meta	0,2	0,3	0,3	—
para	87,4	69,9	62,1	65,8

Bemerkenswert ist die von ihm beobachtete Vermehrung des Gehaltes an p-Nitrojodbenzol im Nitrierprodukte bei steigender Temperatur.

Die Nitrierung des Jodbenzols bei	30 ⁰	0 ⁰
ortho	35,3 %	34,2 %
para	64,7 „	65,8 „

(Diese Beobachtung steht im Widerspruche mit den von mir bei der Nitrierung des Toluols erhaltenen Resultaten.)

---

[46]) Rec. tr. ch. de P. B. 20 (352), 24 (146).
[47]) B. XXIX 788. Lassar-Cohn, Arb. IV 870.
[48]) A. 182 (102). Z. chem. 1866 (62), J. 1875 (302).

Nach den Angaben von Coste und Parry dagegen ist das Mengenverhältnis der gebildeten Nitrobrombenzole gleich:

bei 100° para : ortho = 1 : 0,53 (HNO_3)

„ guter Kühlung para : ortho = 1 : 0,44 ($HNO_3 + H_2SO_4$)

Also trotz der grösseren Flüchtigkeit des ortho-Nitrobrombenzols (die Forscher erklären damit eine geringere Ausbeute an o-Derivat, die bis jetzt von anderen beobachtet wurde) hat sich bei höherer Temperatur von ihm mehr gebildet, als bei der Kühlung.

Ich nitrierte nur Chlor-, Brom- und Jodbenzol. Die von Kahlbaum bezogene Chlor- und Brombenzole gingen nach der wiederholten Fraktionierung zwischen 131° bis 132° bzw. 153° bis 155° über (716 mm); das nach Gattermann[49]) synthetisch dargestellte Jodbenzol siedete bei 189 bis 191°.

Die Nitrierungen wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie es beim Toluol angegeben wurde. Die fertigen Reaktionsprodukte wurden in Eiswasser gegossen und mehrmals durch Dekantieren mit Wasser und verdünnter Sodalösung gereinigt. Brom- und Jodnitrobenzol konnten abgenutscht werden; Chlornitrobenzol wurde im Vacuum getrocknet .

Da ich schon früher die verschiedene Löslichkeit der oxalsauren Salze der isomerem Halogenaniline in Aether gelegentlich bemerkt hatte, suchte ich diese Eigenschaft der Amine auch auf die Analyse der betreffenden Nitrokörper anzuwenden.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir zuerst chemisch reine isomere Halogenaniline in kleinen Mengen dar. Ich ging von reinem ortho- und para-Nitranilin aus, ersetzte die Amidogruppe mittelst Diazotierung durch Halogen und die so erhaltenen Nitrohalogenbenzole reduzierte ich dann zu Aminen. Die ortho- und para-Nitrojodbenzole wurden nach dem von Gattermann[50]) für die Darstellung des Jodbenzols aus Anilin angegebenen Verfahren dargestellt.

10 g o-Nitranilin (bzw. para) wurden in 50 g HCl und 200 g Wasser gelöst und bei Eiskühlung mit ca. 5,5 g Natriumnitrit diazotiert; dann mit einer Lösung von 15 g Jodkalium in 30 ccm Wasser allmählich versetzt und nach 24 Stunden auf dem Wasserbade ca. eine

---

[49]) Gattermann, Praxis d. org. Ch. s 215.

[50]) „ „ „ „

Stunde lang gelinde erwärmt, um die Reaktion möglichst bis zum Ende zu führen. Das gebildete ortho (para) Nitrojodbenzol wurde abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert (Zusatz von Tierkohle).

E. P. des para-Nitrojodbenzols (14 g) = 170,5°.

E. P. des ortho-Nitrojodbenzols (12 g) = 48,5°.

Die isomeren Nitrobrombenzole wurden nach der Sandmeyerschen[51]) Reaktion dargestellt.

13 g $CuSO_4$, 38 g K Br und 11 g H_2SO_4 wurden im Wasser aufgelöst und mit 20 g Kupferspänen fast bis zur Entfärbung gekocht; die Lösung wurde dann mit 14 g ortho(para)-Nitranilin versetzt und in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben mit 7,5 g $NaNO_2$ heiss diazotiert.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde das gebildete Nitrobrombenzol abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. (Zusatz von Tierkohle.)

E. P. des p-Nitrobrombenzols (9 g) = 125°

E. P. des o-Nitrobrombenzols (8 g) = 40,5°.

Genau nach demselben Verfahren wurden auch die isomeren Nitrochlorbenzole dargestellt. (13 g $CuSO_4$, 7 g NaCl, 30 ccm Wasser, 50 g HCl (konz.) und 15 g Kupferspäne auf 10 g Nitranilin.)

E. P. des p-Nitrochlorbenzols = 83°.

E. P. des o-Nitrochlorbenzols = 32°.

Die Reduktion der erhaltenen Halogennitrobenzole wurde in folgender Weise ausgeführt: 5 g der Nitroverbindung, 100 ccm Alkohol und 40 g Salzsäure (1,19) wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 25 g Zinn und 2—3 Tropfen $PtCl_4$ Lösung zusammengebracht und auf dem Wasserbade bis zur Auflösung des Zinns erwärmt, was ca. 2 Stunden in Anspruch nahm.

Nach der vollendeten Reduktion wurde die Lösung vom Alkohol und den letzten Spuren des unverändert gebliebenen Nitrokörpers mittelst Wasserdampf befreit, mit Soda alkalisch gemacht und das freie Amin mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde mit Kochsalz ausgesalzen und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dann mit Glaubersalz entwässert und der Aether auf dem Wasserbade abdestilliert. Die letzten Spuren von Aether liessen sich nur schwer im Vacuum entfernen.

[51]) B. XVII 1633 und 2650.

Die p-Basen konnten noch weiter durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden ortho-Jodanilin ebenfalls).

Reine p-Halogenaniline haben einen angenehmen, obstähnlichen Geruch. p-Chlor- und p-Bromanilin kristallisieren in Oktaëdern, para-Jodanilin in glänzenden Blättchen. O-Isomere riechen dagegen widerlich.

E. P. des p-Chloranilins = $69{,}5^0$
E. P. des o- „ = 205^0
E. P. des p-Bromanilins = 63^0
E. P. des o- „ = 29^{052})
E. P. des p-Jodanilins = 60^0
E. P. des o- „ = $55{,}5^0$

Die mit den erhaltenen Basen angestellten Versuche über die Löslichkeit ihrer Oxalate in Aether ergaben folgende Resultate: alle drei o-Halogenaniline lösen sich leicht sogar in ganz konzentrierten ätherischen Lösungen der Oxalsäure; Oxalate der betreffenden para-Verbindungen lösen sich dagegen ziemlich schwer in abs. Aether und fast gar nicht, wenn er mit Oxalsäure gesättigt ist.

Die direkte Anwendung der schon zur Analyse der isomeren Toluidine und deren Homologen benutzten Methode lieferte deshalb keine befriedigenden Resultate, weil beim Auswaschen des Niederschlages ein grosser Teil der Substanz wieder in Lösung ging.

Nach den in verschiedener Richtung angestellten Vorversuchen habe ich schliesslich folgenden Gang der Analyse gewählt.

Ich habe zunächst die Zusammensetzungen der Oxalate der p-Halogenaniline bestimmt. Diese Bestimmungen die in der schon bei dem Amidoäthylbenzol erwähnten Weise ausgeführt wurden, ergaben folgende Formel für die drei in schönen silberglänzenden Blättchen kristallisierenden Oxalate:

$C_6H_4Cl \cdot NH_2 \cdot C_2O_4H_2 + aq/_2$
$C_6H_4Br \cdot NH_2 \cdot C_2O_4H_2 + aq/_2$
$C_6H_4I \cdot NH_2 \cdot C_2O_4H_2 + aq/_2$

---

[52]) o-Bromanilin konnte nur in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht werden, und wurde dann mit Filtrierpapier sorgfältig abgepresst (B. VII 1179).

Oxalat	abgewogen	NaOH ccm	Oxals. gefunden	in %	Theoretisch für die oben betr. Formel
	g				
p-Chloranilin	0 4235	37,3	0,1678	39,64	39.75 %
p-Bromanilin	0,2273	16,8	0,0756	33.26	33,21
p-Jodanilin	0,3286	20,4	0,0936	28,48	28,30

Von dem zu analysierenden Gemische der isomeren Basen wurden 0,7 bis 0,8 g in ein tariertes Becherglas abgewogen (am besten Becherkolben) in 20 ccm abs. Aether aufgelöst und mit 60 ccm einer mit Oxalsäure gesättigten ätherischen Lösung versetzt. Der Niederschlag, der rein kristallinisch ausfiel, wurde dann sofort durch ein gewöhnliches Filter unter schwachem Saugen abfiltriert und mit einer konzentrierten ätherischen Oxalsäurelösung ausgewaschen, was sehr rasch vor sich ging.

Der Niederschlag wurde hierauf im Trockenschrank bei 80° getrocknet und dann vorsichtig mit einem Platin- oder Nickelspatel in das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, möglichst quantitativ hineingebracht (das geschieht ohne nennenswerte Verluste, da der Niederschlag sich leicht von dem Filter trennen lässt).

Das Becherglas wurde nun samt Inhalt gewogen und nach dem Abzug von der Tara erhält man dann das Gewicht des Oxalates der Base nebst der überschüssigen Oxalsäure, die vom Waschäther herrührt (a g.).

Der Niederschlag wurde dann in heissem Wasser gelöst und die Gesamtoxalsäure mit n $^1/_{10}$ NaOH titriert

1 ccm NaOH-Lösung entspricht 0,00495 g ($C_2O_4H_2 \cdot {}_1 \cdot aq/_2$).

Die Differenz zwischen a und b gibt die Menge des p-Isomeren in der abgewogenen Probe der Basen an.

Diese Berechnung ist freilich nicht ganz richtig, da die freie Oxalsäure, die dem Niederschlage in kleiner Menge beigemischt ist, mit 2 und nicht mit $^1/_2$ Molekül Wasser kristallisiert, wie aber in Rechnung gezogen wurde. Man bekommt deswegen immer zu hohe Resultate für die p-Verbindung. Die Fehler, die dadurch entstehen, sind aber nicht gross und betragen höchstens 2—3 %, wie dies folgende Analysen zeigen.

Tabelle I.

Base	Abgewogen ortho-	Abgewogen para-	Gewicht des Niederschl.	NaOH ccm	$(C_2H_4O_2 + \frac{aq}{2})$ gefund.	Para- gefunden	Para in % gef.	Para in % berechn.
	g	g	g		g	g		
Chloranilin	0,4906	0,2534	0,4916	44,8	0,2218	0,2698	36,13	34,02
„	0,1795	0,3754	0,7497	73,9	0,3658	0,3839	69,18	67,66
Bromanilin	0,4262	0,3606	0,6076	47,5	0,2352	0,3756	47,69	45,83
„	0,4826	0,4221	0,7182	57,0	0,2821	0,4361	72,10	69,80
Jodanilin	0,5009	0,3042	0,4908	36,8	0,1822	0,3086	38,30	37,80
„	0,2327	0,3604	0,6236	49,6	0,2456	0,3776	61,60	60,80

Ich begnügte mich nun mit diesen Resultaten und analysierte auch meine Nitrohalogenbenzolgemische nach dieser Methode, indem ich sie zuerst zu Aminen reduzierte (in bereits angegebener Weise). Die Nitrierungen wurden bei 0° mit einem Ueberschuss von Salpetersäure 1,52 vorgenommen, so dass ich alle Nitrokörper immer in quantitativer Ausbeute erhielt und somit auch die mögliche Bildung von höher nitrierten Derivaten vermied.

Die Analysen der Chlor- und Bromaniline lieferten ziemlich gut übereinstimmende Resultate, wie aus der Tabelle ersichtlich ist. Dasselbe kann allerdings nicht auch von dem Jodanilin behauptet werden. Die erhaltenen Prozentzahlen für den Gehalt der Mischung an p-Jodanilin variierten zwischen 75 und 86%, so dass die Vermutung nahe lag, dass bei der Reduktion der betreffenden Nitroverbindung ein Teil der isomeren Derivate verloren ging.

Die Reduktion des Nitrojodbenzols auf anderem Wege ausgeführt, lieferte dagegen keine befriedigenden Resultate.

Mit Schwefelammonium entstehen schwefelhaltige Produkte, da das der Nitrogruppe benachbarte Halogenatom sehr reaktionsfähig ist. Es konnten Kehrmann und Bauer[53]) aus dem Reduktionsprodukte des p-Nitrochlorbenzols mit Na_2S nicht weniger als sieben verschie-

[53]) Ueber den Einfluss von Schwefelnatrium auf p-Nitrochlorbenzol. B. XXIX 3262. vergl. auch B. XVIII 331.

Tabelle II.

Halogenbenzol	gr.	Säure 1,52 ccm	Zeitdauer	Ausbeute an Mononitro	Paragehalt						
					Amin abgew.	Niederschlag	NaOH ccm	($C_2O_4H_2$ + 1/2 ag) gefunden	Para-Amin gefunden	in %	Mittel
				g	g	g		g	g		
Chlorbenzol	20	30	2 Std.	28	0,8300	1,0852	98,4	0,4871	0,5981	72,0	70,3 %
					0,8756	1,1350	107,1	0,5302	0,6048	69,1	
„	20	30	2 „	27,5	0,6732	0,8818	83,2	0,4118	0,4700	69,8	
					0,7964	1,0113	91,2	0,4514	0,5599	70,3	
Brombenzol	20	30	2 „	25	0,6853	0,9411	79,2	0,3920	0,5491	80,1	80,3 %
					0,7542	1,0413	87,0	0,4306	0,6107	81,	
„	20	30	2 „	25	0,6638	0,9216	79,1	0,3913	0,5303	79,8	
					0,7880	1,1112	96,5	0,4776	0,6336	80,4	
Jodbenzol	15	25	2 „	18	0,6034	0,7071	48,5	0,2400	0,4671	77,4	80,5 %
					0,8217	0,9911	66,9	0,3311	0,6600	80,3	
„	20	25	2 „	18	0,9061	1,1930	82,7	0,4094	0,7836	86,5	
					0,8132	1,0272	71,0	0,3515	0,6757	83,1	
					0,6216	0,6953	45,9	0,2272	0,4681	75,3	

dene Körper isolieren, die neben dem p-Chloranilin entstanden: p-Nitrothiophenol, Dinitrophenylsulfid, Dinitrophenyldisulfid usw. Schon früher wurde diese Erscheinung von Beilstein und Kurbatow[54]) bemerkt.[55])

Die Reduktion mit Zinnchlorür erfordert starkes Erhitzen der Flüssigkeit. Das Jodanilin dissoziiert aber bereits bei 150—160° was bei dieser Temperatur Veranlassung zur Bildung von Anilin und Dijodanilin gibt.[56])

Möglich ist es auch, dass bei der Nitrierung des Jodbenzols sogar bei denselben konstanten Versuchsbedingungen, die isomeren Nitroderivate nicht immer in denselben Mengenverhältnissen infolge der Labilität des Jodatoms entstehen.

F. Reverdin[57]) konstatierte nämlich schon die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrierung von aromatischen Jodderivaten. Vielleicht findet der analoge Fall auch hier seinen Platz.

Die Tabelle II zeigt wieder eine Steigerung des Gehaltes an p-Isomeren im Reaktionsprodukte der Nitrierung, die im Zusammenhange mit dem Wachstum der Molekulargrösse des ersten Substituenten steht.

Den Einfluss der Temperatur auf den Ausfall der Substitution habe ich bei den Halogenbenzolen nicht verfolgt, da ich wenig Hoffnung hatte mit meiner nicht allzu genauen analytischen Methode die kleinen durch die Temperaturänderungen der Reaktion bedingten Schwankungen im Mengenverhältnisse der Isomere konstatieren zu können.

Eine zusammenfassende Uebersicht von sämtlichen bei der Nitrierung der verschiedenen monosubstituierten Benzole erhaltenen Resultate bekräftigt die schon ausgesprochenen theoretischen Erwägungen.

Der Einfluss der verschiedensten Faktoren auf das Mengenverhältnis der bei der Nitrierung dieser Körper entstehenden Ortsisomeren kann ich in folgenden Sätzen ausdrücken.

Die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit

---

[54]) B. XI 2056, vergl. auch B. XVIII 331.

[55]) Auch p-Nitrotoluol gibt mit Na_2S_2 geschwefelte Produkte. J. Blanksma, Rec. Tr. ch. de P. B. 28 (105). Zbl. 1910 I 260.

[56]) Vergl. auch Körner, J. 1875 (321).

[57]) B. XXX 2999.

der sämtlichen Wasserstoffatome des Benzols wird durch den Eintritt eines Substituenten in ungleicher Weise verändert (vergrössert oder verkleinert).

Von den nun nicht mehr in demselben Grade beweglichen H-Atomen, reagiert am leichtesten das einzige para-H-Atom, dann beide ortho-H-Atome und am schwersten beide meta-H-Atome.

Durch den Einfluss von allen die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigenden Faktoren wird das Gleichgewicht des Systems ortho-meta-para immer in der Richtung ortho-meta verschoben, da von diesen letzten Komponenten (Geschwindigkeiten der 5 Wasserstoffatome) je zwei an der Bildung der Resultante beteiligt sind.